UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ISIS CRISTINA DE SOUZA ADHMANN PIRES

Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.)

Sorocaba
2017

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

ISIS CRISTINA DE SOUZA ADHMANN PIRES

Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, para obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais - Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis da Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Sorocaba

2017

Pires, Isis Cristina de Souza Adhmann

Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (Saccharum sp.) / Isis Cristina de Souza Adhmann Pires. -- 2017.
42 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador: Fábio Minoru Yamaji
Banca examinadora: Alessandra Luzia da Róz, Luciano Donizeti Varanda
Bibliografia

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Carbono Fixo. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).
DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

FOLHA DE APROVAÇÃO

ÍSIS CRISTINA DE SOUZA ADHMANN PIRES

"PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR *(SACCHARUMSP)"*.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 06 de outubro de 2017.

Orientador(a)

____

Prof. (a). Dr.(a) Fábio Minoru Yamaji

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

____

Prof. (a) Dr. (a) Alessandra Luzia da Róz

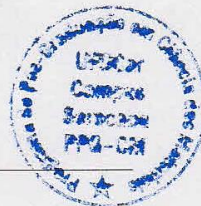
IFSP – Instituto Federal de São Paulo, campus Itapetininga.

Examinador(a)

____

Dr. Luciano Donizeti Varanda

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba



Dedico este trabalho aos meus queridos pais Maria e Wilson e
Aos meus filhos Henrique, Rafael e Isabella.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me abençoar em ter nascido em um belo País onde a mulher pode estudar, onde o alimento é abundante e o clima maravilhoso, por ter me dado uma bela família e amigos abençoados, muita saúde e coragem.

Agradeço aos meus pais pela confiança, pois sempre demonstraram de todas as formas o apoio e o desejo de me ver feliz.

Aos meus amados filhos Henrique, Rafael e Isabella, os quais sentiram muito minha falta durante esse período de aprendizado.

Ao meu Orientador, uma pessoa muito especial, um ser humano admirável, a quem se pode tomar como espelho, sempre presente e que me ajudou muito, orientando com dedicação.

Ao meu esposo Márcio e amados irmãos Marilene, Kátia e Cristiano pelas palavras de ânimo e amizade.

Aos meus queridos amigos Mônica, Flávio, Heidi, Karina, Pamela, Almir, Rogério, Matheus, Jú Graça, Juliana, Amanda, Daniela e especialmente ao Marco Aurélio e Thiago por sempre me ajudarem e estarem ao meu lado.

Ao Grupo de Pesquisa de Biomassa Bioenergia, especialmente a Gabizinha, Ana, Juliette, Texugo, Lívia, Elias, Lúcio, Walbert, Gabizona, Ariane, Luciano, Tatui, Profª Alessandra e todos os companheiros que estão sempre unidos neste laboratório.

As Professoras Jane e Virgínia, pelo apoio.

Aos Professores Vagner, Marystela e Professor Walter e ao seu grupo de pesquisa, que são meio que meu grupo também.

E a todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

“TALVEZ NÃO TENHA CONSEGUIDO FAZER O MELHOR, MAS LUTEI PARA QUE O MELHOR FOSSE FEITO. NÃO SOU O QUE DEVERIA SER, MAS GRAÇAS A DEUS, NÃO SOU O QUE ERA ANTES. ”

MARTHIN LUTHER KING

RESUMO

Este estudo buscou condições de pirólise (degradação térmica com presença limitada de oxigênio) para produção de biochar, o que é um carvão vegetal destinado ao emprego como condicionador de solos. A matéria-prima utilizada foi a palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.). Foram realizadas pirólises com tempo fixo de 3h e variação de temperaturas de 200 (T1), 250 (T2), 300 (T3) e 400 (T4), totalizando quatro tratamentos. O biochar produzido foi caracterizado por meio de análise imediata e termogravimétrica. Os teores de carbono fixo encontrados para os tratamentos foram 42% (T1), 51% (T2), 59% (T3) e 65% (T4), e os rendimentos gravimétricos para 55% (T1), 36% (T2), 30% (T3) e 25% (T4). Pode-se observar a influência direta da temperatura de pirólise na degradação da celulose e lignina através das análises termogravimétricas. Almejando o equilíbrio entre rendimento gravimétrico e teor de carbono fixo, pode-se concluir que a melhor temperatura para pirólise, nas condições desenvolvidas neste estudo foi de aproximadamente 250ºC.

Palavras-chave: biomassa, pirólise, carbono fixo.

ABSTRACT

The aim of this work was to study pyrolysis conditions (thermal degradation in a controlled presence of oxygen) for make biochar is a kind the raw-material used was the sugarcane straw (Saccharum sp.), that is an abundant residue in the fields. Pyrolysis techniques were used with fixed time of 3 hours and temperature variations of 200 °C, 250 °C, 300 ° and 400 °C, totalizing four treatments. The Biochar produced was characterized by immediate and thermogravimetric analyses. The obtained results showed the lignocellulosic materials transformation to fixed carbon, and the direct influence of pyrolysis temperature on cellulose and lignin degradation. The fixed carbon content obtained for the treatments carried out were T1 = 42 %, T2 = 51 %, T3 = 59 % and T4 = 65 %. The gravimetric yields were T1 = 55 %, T2 = 36 %, T3 = 30 % and T4 = 25 %. It can be observed the direct influence of the pyrolysis temperature in the cellulose and lignin degradation in the thermogravimetric analyses. Aiming the equilibrium between gravimetric yield and fixed carbon content, can be concluded that the better temperature for the slow pyrolysis, in the conditions developed in this work, was about to 250 °C.

Keywords: biomass, pyrolysis, fixed carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Nomes dados as partes da cana-de-açúcar 15
Figura 2: Esquema de transformação de substâncias por meio da pirólise …...........18
Figura 3: Esquema mostrando os principais fluxos de carbono 19
Figura 4: Fluxograma da metodologia 20
Figura 5: Palha da cana-de-açúcar (matéria-prima) 21
Figura 6: Triturador de facas 21
Figura 7: Equipamento usado para separação granulométrica 22
Figura 8: Cadinho de porcelana com matéria-prima 23
Figura 9: Mufla utilizada para pirólise (degradação térmica) 24
Figura 10: Cadinho com biochar produzido..24
Figura 11: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para a palha seca..28
Figura 12: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para o tratamento T1 (200ºC) 29
Figura 13: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para o tratamento T2 (250ºC) 30
Figura 14: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para o tratamento T3 (300ºC) 31
Figura 15: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para o tratamento T4 (400ºC) 31
Figura 16: Gráficos de TGA mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para a palha seca e os tratamentos adotados T1, T2, T3 e T4 32
Figura 17: Imagem de MEV para a palha seca de cana-de-açúcar............................33
Figura 18: Imagem de MEV para o tratamento T2 (250ºC)..33
Figura 19: Gráfico teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico em função da temperatura 35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teres de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos para a palha integral e partes componentes da palha 16
Tabela 2: Tratamentos realizados 23
Tabela 3: Teor de materiais voláteis (TMV) e teor de cinzas (TC) para a palha de cana-de-açúcar e os quatros tratamentos adotados na pirólise 27
Tabela 4: Teor de carbono fixo (TCF) e de rendimento gravimétrico (RG) dos tratamentos adotados na pirólise e TCF para a palha da cana-de-açúcar 34

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
sp	Espécie
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Curva termogravimétrica
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ANOVA	Análise de variância
Tukey	Teste de comparação de médias
ASTM	American Society for Testing and Materials

SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÃO** 11
2. **OBJETIVOS** 13
3. **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** 14
3.1 BIOMASSA 14
3.2 PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR (*Saccharum* sp.) 15
3.3 BIOCHAR 16
3.4 PIRÓLISE 17
3.5 FIXAÇÃO DE CARBONO 18
4. **MATERIAL E MÉTODO** 19
4.1 MATERIAL..20
4.2 PRODUÇÃO DE BIOCHAR 21
4.2.1 Preparo da matéria-prima 21
4.2.1.1 Trituração 21
4.2.1.2 Separação granulométrica 22
4.2.1.3 Secagem 22
4.2.2 Tratamentos 22
4.2.3 Análise imediata 24
4.2.3.1 Teor de voláteis 25
4.2.3.2 Teor de cinzas 25
4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA) 26
4.2.5 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) 26
4.2.6 Análise estatística 26
5. **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 27
6. **CONCLUSÃO** 35
7. **REFERÊNCIAS** 36

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um grande produtor de cana-de-açúcar, onde dados da CONAB apontam que em 2016 a safra foi de aproximadamente 657 milhões de toneladas desta cultura. Atualmente a produção de cana-de-açúcar passa por uma transição no que se refere ao tipo de colheita, de manual para mecanizada. A diminuição da colheita manual começou a acontecer para eliminar as queimadas nos canaviais, as quais eram realizadas para eliminar a palha da planta, e assim, melhorar o rendimento da colheita. Esta prática qual tem um importante impacto ambiental. A Lei nº 11.241/2002 regulariza o fim da queimada de uma forma gradativa em canaviais no estado de São Paulo.

A colheita mecanizada consiste em colher a planta como um todo, palha verde, palha seca colmo e ponteiras, onde o colmo parte importante é separada e armazenada, e a palha é lançada ao solo. Aquino et al. (2017) mostra em seu trabalho que a palha pode ajudar a produtividade e até servir como repositor de nutrientes, porém a presença desse resíduo em excesso pode causar efeitos nocivos, como prejudicar as novas brotações, por alterar a temperatura e umidade do solo, aumentando a proliferação de parasitas e riscos de incêndios (MANHÃES et al., 2015, ROSSETTO et al. 2008)

Para a retirada da cana-de-açúcar é feita em quatro etapas: i) aleiramento; onde uma máquina junta a palha formando caminhos no meio do canavial, ii) enfardamento; onde uma enfardadeira passa recolhendo a palha acumulada compactando em forma de fardos, iii) recolhimento; onde um caminhão recolhe estes fardos iiii) armazenamento (SILVIA, A.P., MERERT, D., FINAMORE, 2016). Os custos do recolhimento deste resíduo se torna oneroso ao produtor, por isso se estuda o aproveitamento da palha, transformando em um material que agrega valor ao resíduo. Maria et al.(2012) compararam os custos para aplicar a palha de cana-de-açúcar como adubo e o uso na indústria como biomassa para fins energéticos, e concluíram que a retirada do resíduo é mais viável financeiramente.

A palha é usada como fonte de energia térmica em usinas, porém sua queima da palha produz muitas cinzas, diminuindo a eficiência dessa biomassa. A presença dessas cinzas são justificadas como o resultado da mistura da palha com o solo, e

que essas impurezas acabam diminuindo seu poder calorifico superior (LUIS; JACOME, 2014).

Uma outra forma de aproveitamento da palha é sua conversão em biochar (biocarvão), produto usado como condicionador de solo (NÓBREGA, 2011). O biochar é o produto resultante da decomposição térmica de biomassas orgânicas onde a presença de oxigênio é limitada, essa decomposição térmica com limitação de oxigênio é definida como pirólise, que pode ser aplicada várias formas onde se pode variar a atmosfera, a temperatura e o tempo (VERHEIJEN et al., 2010).

Apesar de este resíduo ser empregado para a produção de energia, ainda é um desafio destinar de forma correta toda palha de cana-de-açúcar gerada. Uma das formas de mitigar o impacto, é transformando essa biomassa em Biochar (LEHMANN; GAUNT; RONDON, 2006)

A palha contém teores desejáveis de materiais lignocelulósicos , estes teores encontrados a torna uma ótima biomassa para formar biochar (CONZ, 2015).

O biocarvão condiciona o solo e uma das vantagens diferentes de usar a palha in natura é a diferença no tempo de degradação, onde a palha em pouco tempo é degradada enquanto em forma de biochar tem mais estabilidade, evitando lançar gases de efeito estufa na atmosfera (DING et al., 2017)

Assim, uma solução para tratar o excedente de resíduo de palha de cana-de-açúcar, que traz um problema financeiro (custo do recolhimento) e ambiental (lançamento de gases entre outros), é a produção de biochar, agregando valor a matéria prima e mitigando os impactos ambientais.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi produzir biochar a partir da palha de cana-de-açúcar. Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar o material e o biochar por meio de análise imediata.

-Encontrar a condição de pirólise que apresenta o equilíbrio entre rendimento gravimétrico e teor de carbono fixo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOMASSA

A biomassa abrange todo material proveniente de organismos vegetais e animais, como podas de arvores, resíduos agrícolas e estercos animais, os quais podem ser empregados como fonte energética (DEMIRBAŞ, 2001; YAMAN, 2004). Os materiais classificados como biomassa tem sido muito estudado, e uma das suas características importantes é ser uma fonte renovável de energia, e que pode ser empregada combustível na produção de energia térmica ou energia elétrica (KEMAUSUOR et al., 2014).

No Brasil entre as espécies vegetais mais cultivadas, está a cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.) que é uma fonte geradora de biomassa. Na safra 2015-16 foram produzidos um total de 665,5 milhões de toneladas desta planta, sendo o estado de São Paulo responsável por 367,6 milhões de toneladas (CONAB, 2016).

O bagaço da cana-de-açúcar é utilizado como fonte de energia térmica, sendo queimado nas próprias usinas beneficiadoras, como combustível, alimentando caldeiras (OLIVEIRA, 2012).

Biomassas vegetais como as resultantes de produções agrícolas de alimentos, são geradoras de resíduos. Geralmente, estes resíduos são destinados de forma incorreta, como quando colocados expostos ao tempo sob o solo, o que resulta em degradação rápida, e consequentemente, aumenta a liberação de gases (THAKKAR et al., 2016). Alguns gases, como CO_2-dióxido de carbono; CH_4-metano e o N_2O-óxido nitroso são prejudiciais ao meio ambiente e são conhecidos como gases de efeito estufa (THANGARAJAN et al., 2013)

A forma mais empregada da biomassa, é como combustível. Uma das utilizações analisadas para mitigação de impactos ambientais é a proposta de produção de biochar, pois, o biochar contém alto teor de carbono fixo, carbono considerado estável. A biomassa quando transformada em biocarvão, e aplicada no solo, tem um tempo de degradação inferior ao do material decomposto sem tratamento (LEHMANN; GAUNT; RONDON, 2006).

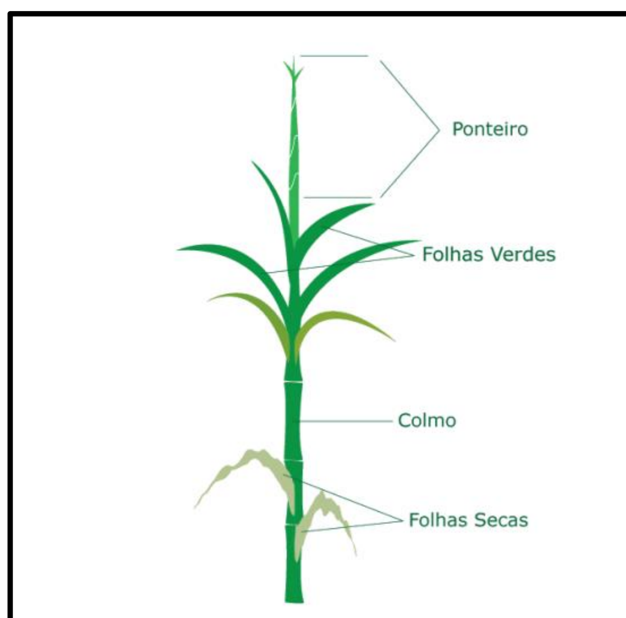
3.2 PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR (*saccharum sp.*)

A palha de cana-de-açúcar como um resíduo abundante, tem sido estudada para diversas aplicações desde a mais simples de como deixar a palhada na superfície do solo visando à proteção contra erosão e fornecimento de nutrientes, quanto seu emprego na geração de bioenergia e etanol de 2ª geração, entre outros (FORTES, 2010).

Como determinado pela Lei da Queima da Cana (Lei nº 11.241/2002), o fim da queima da palhada nos canaviais, e a mudança de colheita manual para colheita mecânica contribuiu para aumentar resíduos constituídos por muitas partes da planta, como ponteiros e folha. Para cada tonelada de cana-de-açúcar colhida um total de 140kg de palha como resíduo é gerado (Hassuani et al, 2005).

Palha da cana-de-açúcar inclui as folhas secas, folhas verdes e ponteira chamada também de palmito, que são separadas do colmo (parte importante da planta para as indústrias) na limpeza após a colheita. As partes da cana-de-açúcar estão mostradas na Figura 1.

Figura 1: Nomes dados as partes da cana-de-açúcar.



Fonte: CTC - Centro de Tecnologia Canavieira

Foram estudados os teores dos materiais lignocelulósicos de cada parte da cana-de-açúcar, de materiais amostrados a partir das duas formas de colheita, manual onde foram separadas as partes: folhas verdes; folhas secas e colmo, e mecanizada:

palha integral (misturada, resultado da colheita mecanizada). Os dados dos teores estão apresentados na Tabela1.

Tabela 1: Teres de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos para a palha integral e partes componentes da palha.

	Colheita Mecanizada	Colheita Manual		
	Palha Integral	Folhas Secas	Folhas Verdes	Pontas
Celulose (%)	32,90	37,20	33,30	34,10
Hemicelulose (%)	20,90	24,70	23,00	24,50
Xilanas	16,77	19,80	18,10	19,76
Arabinanas	2.50	3,10	3,37	3,13
Galactanas	0.85	1,00	0,95	0.92
Mananas	0,75	0,76	0,58	0,64
Lignina (%)	30,60	25,40	22,60	23,20
Insolúvel	27,93	23,30	18,30	19,80
Solúvel	2,60	2,20	4,29	3,46
Extrativos (%)	10,70	7,60	17,10	13,80
Total	95,10	94,90	96,00	95,6

Fonte: Adaptado de (LUIS; JACOME, 2014).

Por possuir materiais lignocelulósicos, a palha de cana-de-açúcar é considerada uma ótima biomassa, sendo estudada sua utilização como fonte energética, na produção de bio-óleo (líquido resultante de pirólise rápida) (MESA-PÉREZ et al., 2013).

3.3 BIOCHAR

Os primeiros relatos sobre o biochar referem-se a descoberta da “Terra Preta de Índio”, onde foram estudados os solos na Amazônia, pois estes solos se diferenciavam na produtividade, a cor preta do solo se dava pelas adições de biomassa carbonizada e restos de fósseis misturados a terra, tornando-a mais fértil (KERN et al., 2009).

O biochar é um produto rico em carbono obtido por aquecimento de uma biomassa num sistema fechado com alimentação limitada de oxigênio. Dentre suas aplicações, se destaca a de condicionamento do solo, como controlador da umidade do solo e remoção de contaminantes, entre outros (BUSS et al., 2016).

Verheijen et al.(2010) definem biochar como carvão vegetal com aplicação no solo. É esperado que o biochar apresente um potencial em fixar carbono e ao mesmo tempo melhorar as funções do solo. Uma de suas características mais relevantes é a

lenta decomposição em solo, que o torna um excelente fixador de carbono (MACHADO, 2005). A estabilidade do biochar depende do tipo de matéria-prima e temperatura de pirólise (LIU; DEMISIE; ZHANG, 2013), pois há estudos que mostram que o pH pode interferir nessa estabilidade (SHENG; ZHAN; ZHU, 2016)

Chan et al. (2007) e Thakkar et al.(2016) realizaram pesquisas com o objetivo de entender que mecanismos um biocarvão apresenta no solo. Os resultados mostraram que o emprego do biochar é promissor, melhorando em vários aspectos o solo em que é aplicado. Entre esses aspectos de ação do biochar tem-se capacidade em reter água e nutrientes e a capacidade de elevar o pH do solo (NÓBREGA, 2011).

Purakayastha et al. (2016) recomendam que um estudo do solo e suas necessidades específicas seja realizado antes da aplicação do biochar, pois dependendo da biomassa da qual foi produzido podem variar as quantidades de minerais e componentes químicos e fará com que o comportamento do biochar no solo seja diferente.

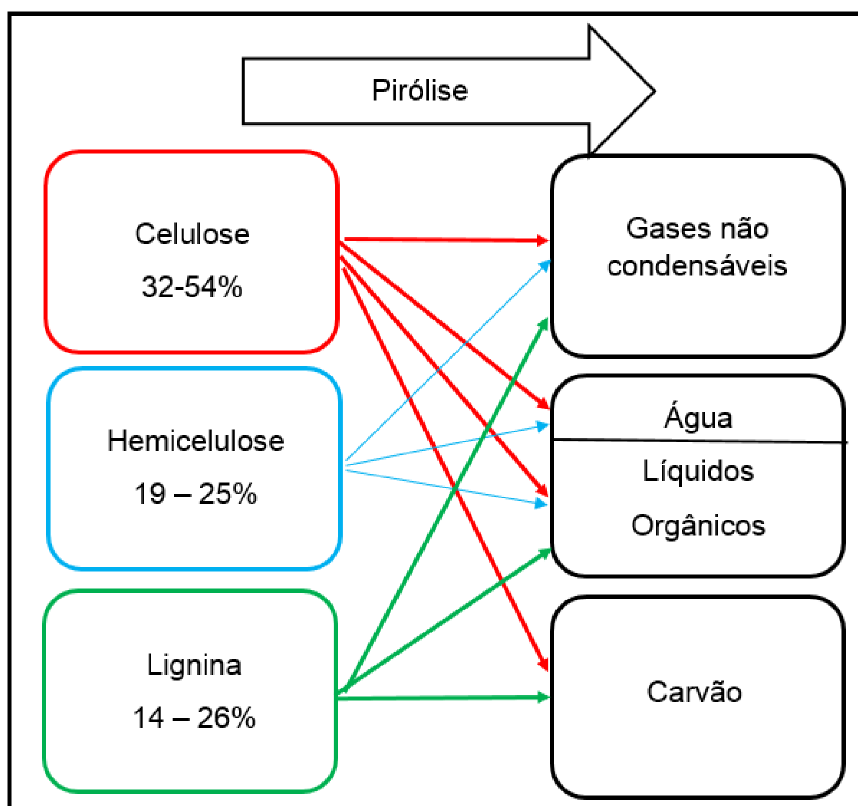
3.4 PIRÓLISE

A definição para o processo de pirólise é a degradação térmica de uma biomassa com presença limitada de oxigênio (JOHANNES; JOSEPH, 2009). A pirólise pode ser classificada em vários tipos, sendo os principais: lenta, rápida e flash. Essa classificação depende das variáveis como: velocidade de aquecimento, tempo de residência, temperatura e meio em que a degradação ocorre. (ONAY; KOCKAR, 2003).

A transformação química resultante nas moléculas, formam produtos diferentes conforme o tipo de pirólise empregada. Produtos sólidos como o carvão são gerados quando se aplicam temperaturas menores que 500 ºC e tempos longos de permanência do material no local de aquecimento (algumas horas). A pirólise rápida é caracterizada quando são usadas velocidades de aquecimento até 200ºC/min. e temperaturas de aproximadamente 600ºC. A chamada “Flash”, são pirólises onde a velocidade de aquecimento pode chegar a 1000ºC/ min. e permanência no reator é de segundos (ONAY; KOCKAR, 2003).

A Figura 2 apresenta o esquema para exemplificar a pirólise de uma biomassa.

Figura 2: Esquema de transformação de substâncias por meio da pirólise



Fonte: Adaptado de (JOHANNES; JOSEPH, 2009).

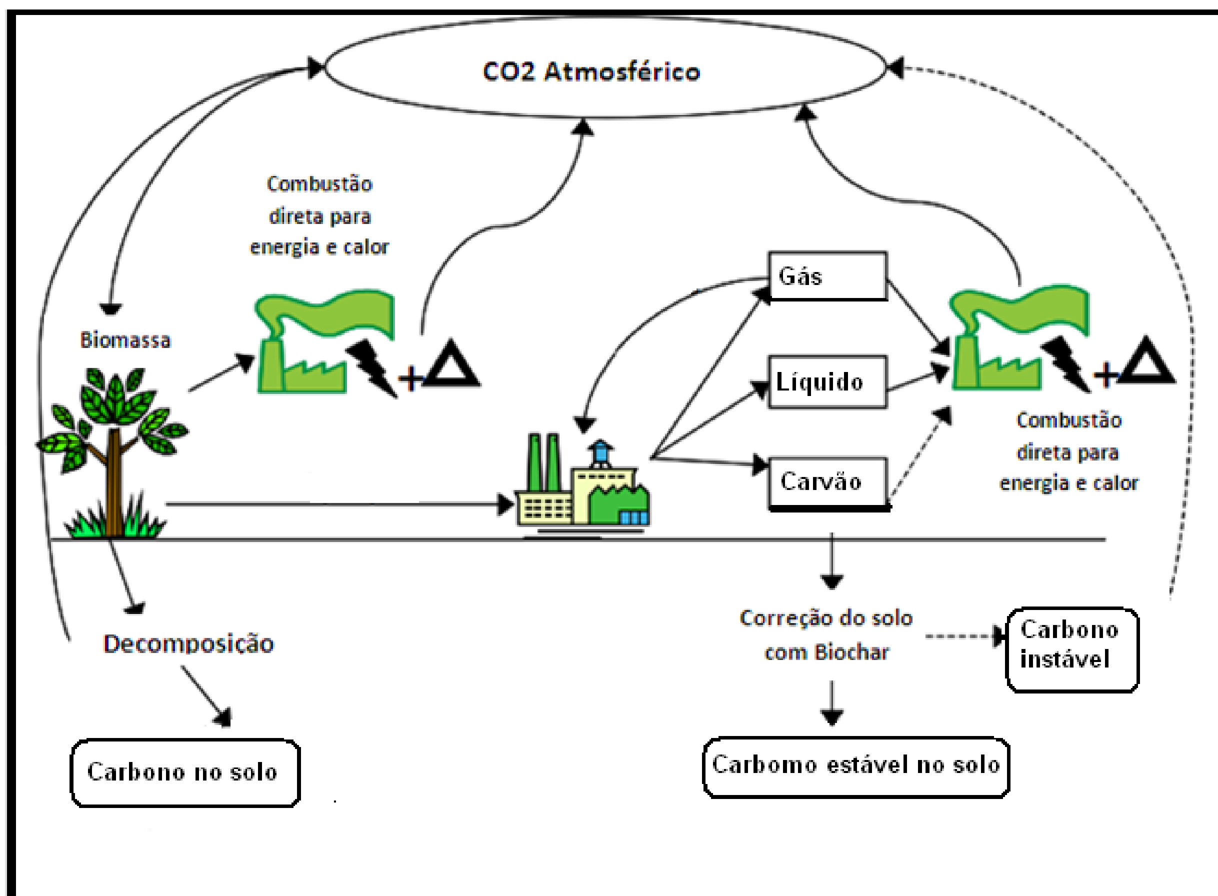
Na Figura 2 é possível observar que biomassas que contêm maiores teores de celulose e lignina são as maiores formadoras de biochar empregando-se a técnica de pirólise(JOHANNES; JOSEPH, 2009).

3.5 FIXAÇÃO DE CARBONO

A degradação térmica de uma biomassa vegetal (carbonização) transforma a lignina e celulose em material sólido rico em carbono (carvão vegetal); neste estágio a biomassa já perdeu a maior parte de seu material volátil(BROWNSORT, 2009). Esse carbono presente na massa sólida é considerado o carbono fixo.

A Figura 3 mostra os principais fluxos de carbono. Um dos meios de fixação de carbono é a utilização do Biochar, pois reverte uma biomassa que liberaria CO_2 em sua decomposição, em um produto que tem um tempo de decomposição prolongado.

Figura 3: Esquema mostrando os principais fluxos de Carbono.



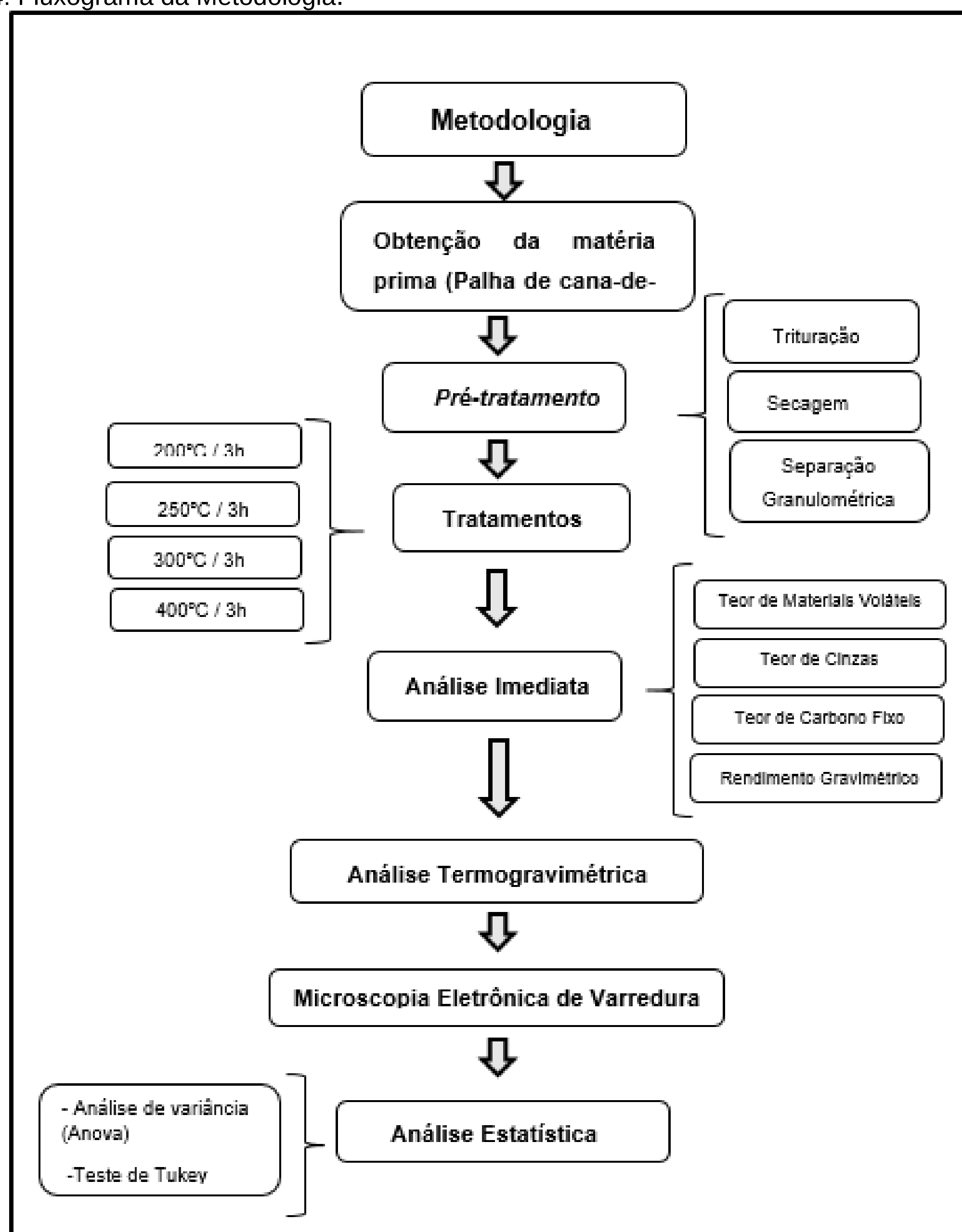
Fonte: Adaptado de (BROWNSORT,2009).

A estabilidade do biochar está relacionada ao seu teor de carbono mas pode variar dependendo dos minerais contidos no solo em que é aplicado (WU et al., 2016). Para a obtenção de um biochar contendo carbono mais estável, a temperatura de pirólise tem que estar entre 300 e 500 ºC. Com essa temperatura se obtém menos produto, ainda que se tenha a diminuição do rendimento gravimétrico, o teor de carbono estável é importante para os mecanismos do Biochar (MAŠEK et al., 2013).

4. MATERIAL E MÉTODO

O fluxograma da figura 4 apresenta a metodologia aplicada.

Figura 4: Fluxograma da Metodologia.



4.1 MATERIAL

A palha de cana-de-açúcar (Figura 5) foi coletada na Fazenda Corredeiras localizada na cidade de Ibaté, estado de São Paulo (1.9547° S, 47.9967° W). A área plantada é de 800 ha com produção de 87 T / ha por ano. As variedades mais utilizadas foram: RB 855453, RB 867515, RB 855536, SP 803.280, SP 813.250. A amostra coletada foi triturada, separada por peneira de 05 mm e seca em estufa.

Figura 5 : Palha da cana-de-açúcar (matéria-prima).



Fonte: Autoria Própria.

4.2 PRODUÇÃO DE BIOCHAR

O material foi preparado com trituração, separação granulométrica e secagem.

4.2.1 Preparo da matéria prima

4.2.1.1 Trituração

A matéria-prima passou por um triturador de facas , equipamento mostrado na Figura 6.

Figura 6: Triturador de facas.



Fonte: Autoria Própria.

4.2.1.2 Separação Granulométrica

A matéria-prima foi peneirada em um equipamento com agitações orbitais e batidas intermitentes marca Marconi modelo MA-75 (Figura 7). Foi utilizada a fração que passou pela peneira de abertura 2,0 mm, e ficou retida na peneira de 1,19 mm de abertura. O tamanho da partícula foi escolhido para manter o padrão entre os tratamentos e pela maior quantidade de material retido.

Figura 7: Equipamento usado para separação granulométrica.



Fonte: Autoria própria.

4.2.1.3 Secagem

Após a separação granulométrica, o material foi acondicionado em bandejas abertas e levados a estufa, com temperatura de 105,0 ±1,0 ºC e circulação de ar, até massa constante.

4.2.2 Tratamentos

A técnica de pirólise lenta foi aplicada aos quatro tratamentos realizados, onde o tempo de permanência no forno foi de 3 horas. Os tratamentos foram: T1; T2, T3 e T4 mostrados na Tabela 2

Tabela 2: Tratamentos realizados.

Tratamentos	**Temperatura (ºC)**
T1	200
T2	250
T3	300
T4	400

Para realizar os tratamentos foram utilizados cadinhos de porcelana com volume de 75 mL. Os cadinhos foram completados com palha de cana-de-açúcar até o limite do volume. Os cadinhos foram tampados com objetivo de diminuir o O_2 durante a degradação térmica. A Figura 8 mostra o material antes de ser levado a mufla.

Figura 8: Cadinho de porcelana com matéria prima.



Fonte: Autoria Própria.

As degradações térmicas foram realizadas em uma mufla da marca Jung modelo 0212. Foi feita uma adaptação na parte superior da mufla para diminuir o lançamento dos gases produzidos no ambiente do laboratório como mostra a Figura 9.

Figura 9: Mufla Utilizada para Pirólise



Fonte: Autoria Própria.

Os tratamentos realizados nas temperaturas 200, 250, 300 e 400ºC, seguiram uma taxa de aquecimento de 10°C / min. Após a temperatura ser atingida, permaneceram na mufla por três horas. Os tratamentos foram feitos em triplicatas.

Figura 10: Cadinhos com biochar produzido.



Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Análise Imediata

A análise imediata foi adaptada ao biochar a partir da norma ASTM: D1762–84, elaborada para carvão de madeira.

4.2.3.1 Teor de Voláteis

Para a determinação do teor de voláteis, foi pesado 1 g de material em um cadinho que foi levado a uma mufla com temperatura de 950ºC por 6 minutos.

Após o tempo de permanência da amostra na mufla, o cadinho foi levado a um dessecador para resfriar e foi verificado a sua massa. O teor de voláteis foi dado pela Equação 1:

$$\mathbf{TMV = \frac{Mi - Ma}{Mi} x\ 100 \qquad (Eq. 1)}$$

Onde:

TMV = teor de materiais voláteis, em %;

Mi = massa inicial da amostra, em (g);

Ma = massa após aquecimento da amostra, em (g).

4.2.3.2 Teor de Cinzas

Para análise do teor de cinzas, foi levada a mufla um cadinho sem tampa, com cerca de 1 g de biochar a temperatura de 750ºC, por 6 horas.

Este método degrada toda a parte orgânica do material, onde só resta a parte inorgânica contida na amostra. Depois da amostra resfriada em dessecador foi pesada e com os dados da massa foram aplicadas a fórmula para calcular teor de cinzas em porcentagem em massa, de acordo com a Equação 2:

$$\mathbf{TC\% = \frac{Md}{Mi} = x\ 100 \qquad (Eq. 2)}$$

Onde:

TC% = teor de cinzas em porcentagem de massa;

Mi = massa inicial da amostra, em (g);

Md = massa da amostra após degradação, em (g)

4.2.3.3 Teor de Carbono Fixo

Para se obter o teor de carbono fixo, aplicou-se a Equação 3.

TCF = 100 – (TMV + TC) (Eq. 3)

Onde:

TCF= Teor de carbono fixo, em porcentagem;

100 = percentual total do material;

TMV = Teor de materiais voláteis, em porcentagem;

TC = Teor de cinzas, em porcentagem.

4.2.3.4 Rendimento gravimétrico em base seca

Para a obtenção dos valores de rendimento gravimétricos dos tratamentos, foi empregada a Equação 4.

$$\% RGS = MBP / MPS \times 100 \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Onde:

%RGS = Rendimento gravimétrico em base seca (g/%)

MBP = Massa de biochar produzido (g)

MPS = Massa de palha de cana seca (g)

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Um equipamento da marca Perkin Elmer de modelo Pyris 1TGA foi utilizado, com as seguintes condições de operação; atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20mL/min. e um gradiente com temperatura inicial de 50ºC e com razão de aquecimento de 20ºC/min. até atingir 700ºC.

4.2.5 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas as imagens da matéria prima e dos tratamentos, para poder comparar os aspectos da matéria prima antes e depois da degradação térmica. Foi utilizado o MEV da Marca Hitachi modelo TM 3000.

4.2.6 Análise Estatística

Os dados experimentais encontrados em cada tratamento foram submetidos aos programas ASSISTAT 7.7 e MINITAB onde foram feitas análises ANOVA e Tukey.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da análise imediata dos tratamentos T1, T2, T3 e T4 do biochar produzido a partir de palha de cana-de-açúcar foram expostos na Tabela 3.

Tabela 3: Teor de materiais voláteis (TMV) e teor de cinzas (TC) para a palha de cana-de-açúcar e os quatro tratamentos adotados na pirólise.

Tratamentos / Palha	**T M V (%)**	**T C (%)**
Palha Seca	80,00 ± 0,12	4,88 ± 0,04
T 1 (200ºC / 3h)	49,07 ± 1,05 a	8,94 ± 0,27 c
T 2 (250ºC / 3h)	32,16 ± 0,64 b	16,44 ± 0,44 ab
T 3 (300ºC / 3h)	25,10 ± 0,82 c	15,30 ± 0,20 b
T 4 (400ºC / 3h)	17,79 ± 0,34 d	17,42 ± 0,64 a

Os teores de cinza apresentados podem ser explicados pela grande presença de material inorgânico na amostra, resultado da colheita mecanizada contaminada com presença de solo. No material que foi utilizado o valor encontrado para o teor de cinzas foi de 4,88 ± 0,03 %, o que justifica o teor de cinzas encontrado no primeiro tratamento (T1 250ºC / 3h), que mais se aproxima da palha por ter a menor temperatura de degradação térmica.

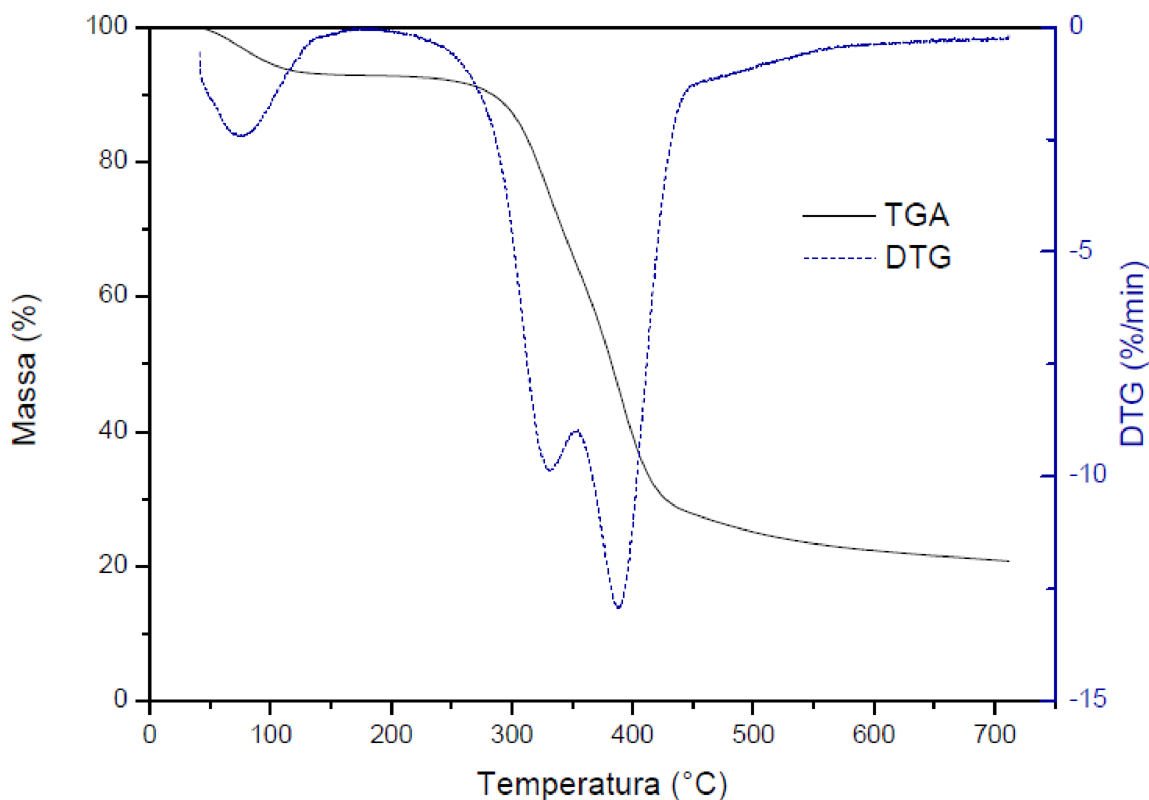
Nakashima (2016) relata uma grande quantidade de silício encontrada na palha de cana-de-açúcar, justificada pela contaminação de terra que é revolvida na retirada desse resíduo. Os autores LUIS e JACOME, (2014) também encontraram teores de cinzas diferentes entre a palha coletada manualmente e da colheita mecanizada, onde o teor de cinza para a palha da colheita mecanizada tem o valor maior que o da colheita manual, como apresentado no Anexo 1.

Em relação as análises termogravimétricas foram observadas nas curvas de TG eventos que apontam materiais lignocelulósicos, em temperaturas iguais de degradação destes materiais, como os eventos encontrados na literatura. CARRIER et al. (2011) mostram em seu trabalho que a decomposição pirólitica em meio inerte, ocorre em temperaturas menores para hemiceluloses (250-300 °C) seguidas pela celulose (300-350 °C) e, finalmente, a lignina (300-500 °C).

Os resultados da análise imediata dos tratamentos são evidenciados quando comparados aos gráficos de TGA - Anexo 2, onde observa-se eventos definidos para temperatura de perda de água, degradação das hemiceluloses, celulose e lignina. Na sequência, nos gráficos das Figuras de 11 a 15, observou-se que a medida que a temperatura de pirólise aumenta as curvas de TG se estabilizam.

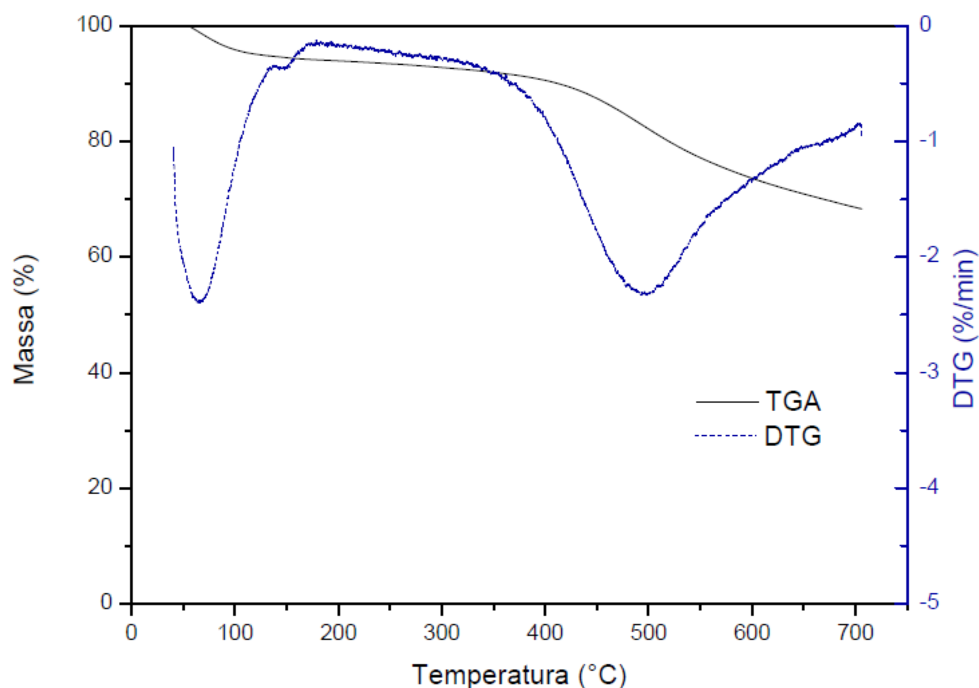
Os eventos observados nas curvas do TG da palha de cana-de-açúcar são encontrados nas temperaturas semelhantes as encontradas na literatura para materiais lignocelulósicos, demonstrando que é provável conter celulose e lignina, neste resíduo.

Figura 11: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para a palha seca.



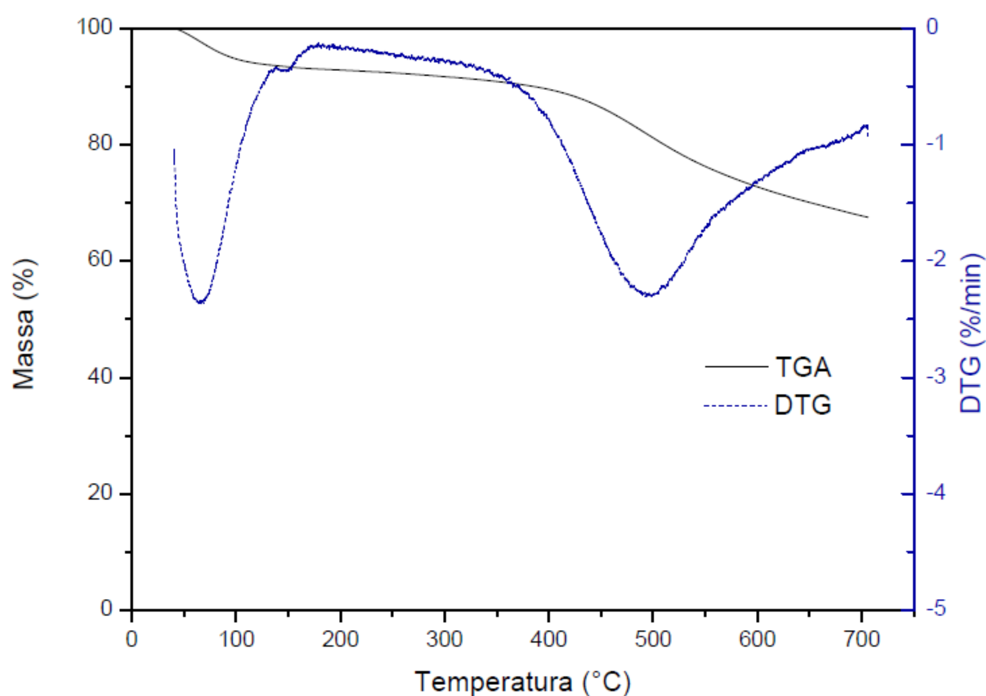
O primeiro evento (Figura 12) aproximadamente em 100ºC, mostra a perda de água, e a partir de aproximadamente 200ºC um degrau mostrando o início da degradação dos componentes lignocelulósicos, apontando o conteúdo dos mesmos materiais.

Figura 12: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para o tratamento T1 (200ºC / 3h).



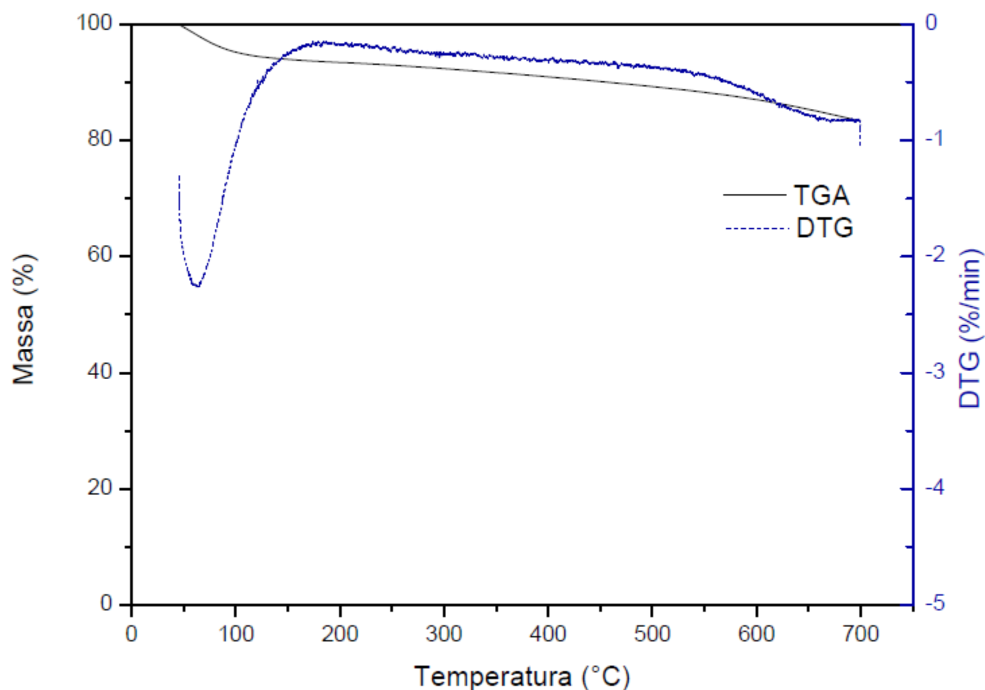
Nas amostras dos tratamentos T1 e T2 (Figuras 12 e 13), consegue-se observar que as curvas mostram estabilidade nas temperaturas inferiores a 250ºC, porque estas amostram tem menor massa de hemicelulose e celulose, pois durante o tratamento esses materiais já haviam sido parcialmente degradados na pirólise.

Figura 13: Gráficos de TGA e DTG mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para tratamento T2 (250ºC / 3h).



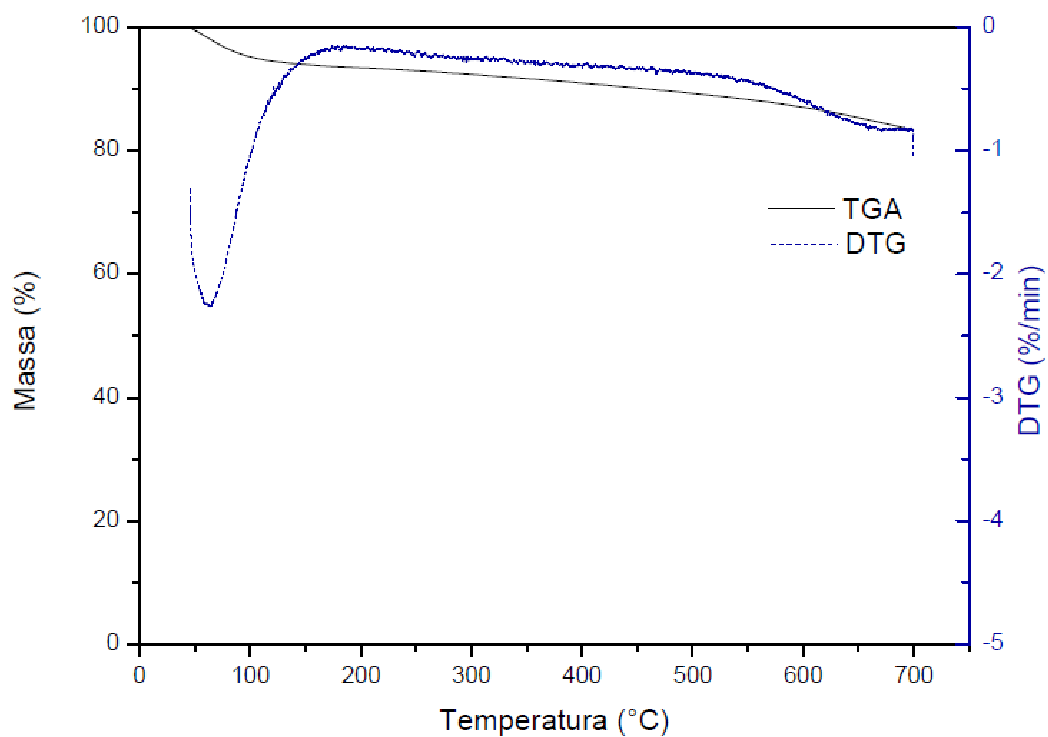
Nos tratamentos T3 e T4, que foram realizados com temperaturas superior a 300ºC, é possível observar nas curvas de TG (Figuras 14 e 15) a linearidade da curva com eventos próximos a temperatura de 400ºC.

Figura 14: Gráficos de TGA mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para o tratamento T3 (300ºC / 3h)



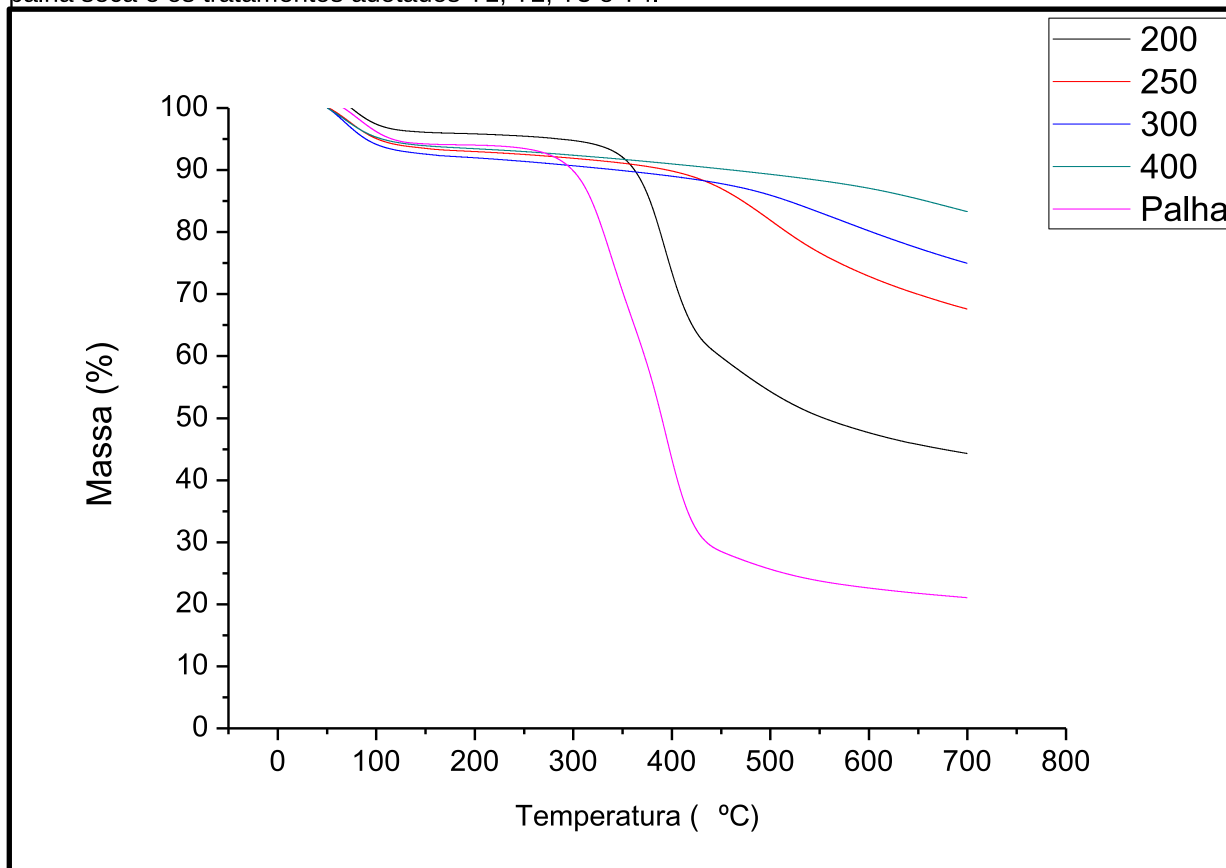
No tratamento T4 (Figura 15) a inclinação da curva é pouco significativa em relação a perde dos componentes lignocelulósicos, onde pode se entender que sua massa foi convertida em carbono fixo.

Figura 15: Gráficos de TGA mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para o tratamento T4 (400ºC / 3h)



Um gráfico com as análises da palha seca de cana-de-açúcar e dos quatro tratamentos adotados da pirólise (Figura 16) foi plotado para se comparar a diferença das perdas de massa entre as amostras.

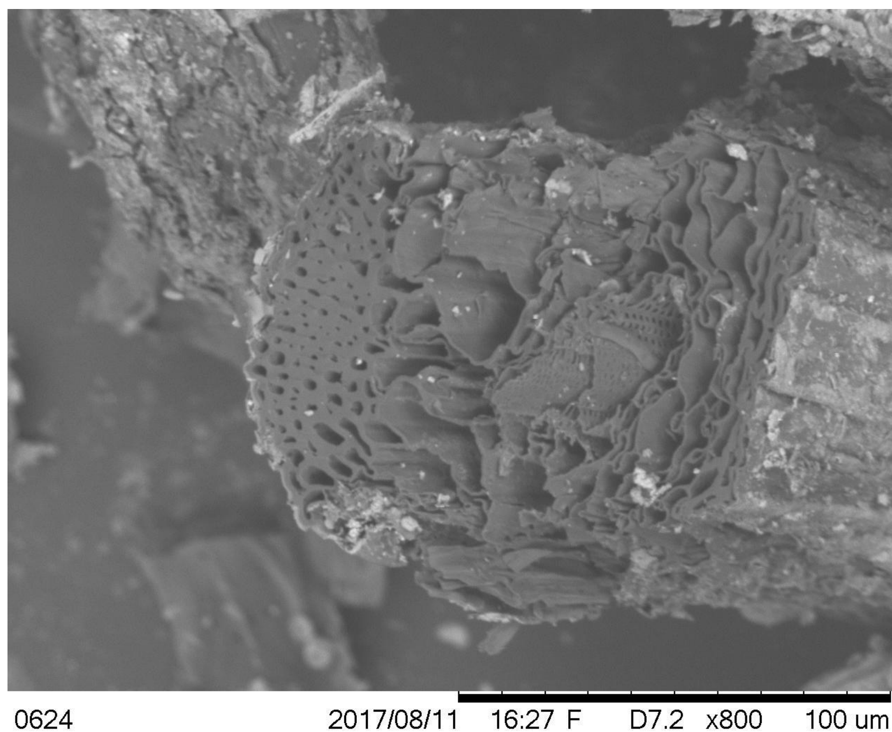
Figura 16: Gráficos de TGA mostrando a perda de massa em função da temperatura e tempo, para a palha seca e os tratamentos adotados T1, T2, T3 e T4.



Nas imagens realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com aumento de 800 x pode-se notar que as paredes da palha seca (Figura. 17) manteve suas características conservadas.

Já as paredes do tratamento T2 (Figura 18), o qual já foi decomposto, mostra-se mais frágil e poroso, apesar de conservar suas estruturas originais, e isto pode ser explicado pela temperatura de 250ºC que não atinge a estrutura da lignina presente no material.

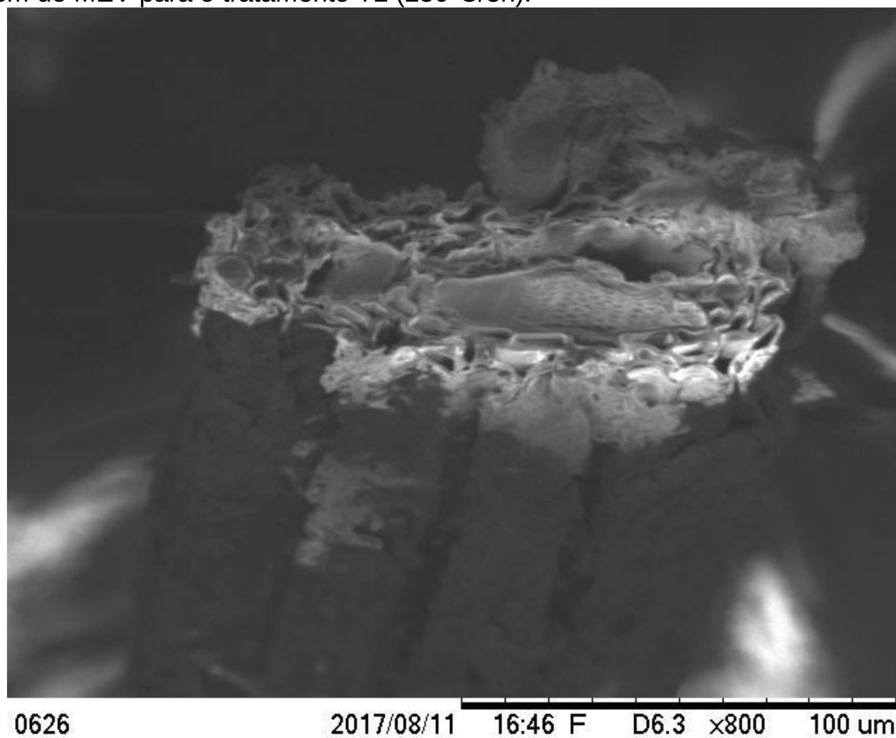
Figura 17: Imagem de MEV para a palha seca de cana-de-açúcar.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 18 o material tem aspecto mais poroso em relação a palha de cana-de-açúcar sem tratamento, mais ainda conserva a estrutura original.

Figura 18: Imagem de MEV para o tratamento T2 (250ºC/3h).



Fonte: Autoria própria

Os resultados do teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Teor de carbono fixo (TCF) e de rendimento gravimétrico (RG) dos tratamentos adotados na pirólise e (TCF) para a palha de cana-de-açúcar.

Tratamentos	Média Teor de Carbono Fixo (%)	Média Rendimento Gravimétrico (%)
Palha	15,12 ± 0,47	-
T1(200ºC/3h)	41,99 ± 0,98 d	55,16 ± 1,94 a
T2(250ºC/3h)	51,40 ± 0,91 c	36,00 ± 0,49 b
T3(300ºC/3h)	59,60 ± 0,95 b	30,40 ± 0,50 c
T4(400ºC/3h)	64,78 ± 1,17 a	25,12 ± 0,41 d

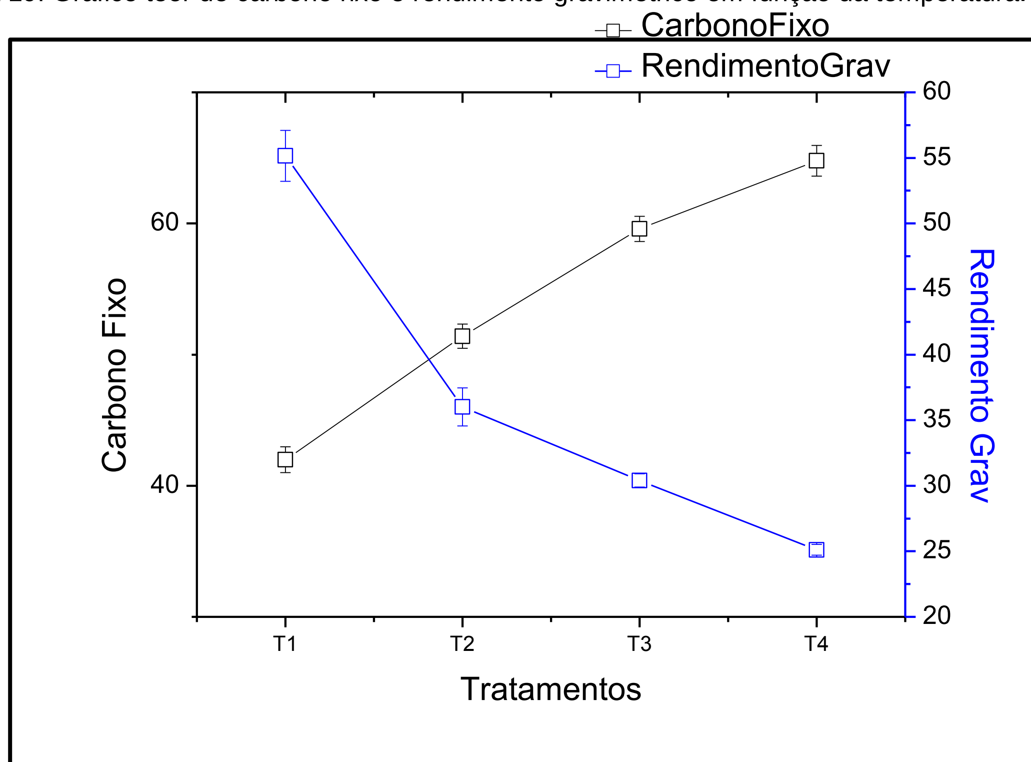
Foi realizada a análise de variância do carbono fixo. O teste revelou que as porcentagens de carbono fixo são significativamente diferentes para cada tipo de tratamento, a um nível de confiança de 95%.

O teste de Tukey mostrou que os tratamentos T1, T2, T3 e T4 diferem entre si, da mesma forma, foi realizado a ANOVA e posterior Tukey do rendimento gravimétrico das amostras dos três tratamentos realizados. Semelhante ao encontrado na porcentagem de carbono fixo, em ambas análises se comprovou que o rendimento gravimétrico dos tratamentos é diferente, considerando um nível de 95% de confiança.

Os resultados de rendimento gravimétrico para os tratamentos T2, T3 e T4 mostraram que foram inferiores ao rendimento gravimétrico do tratamento T1.

As condições ideais para produzir o biochar podem ser determinadas quando se compara os teores de carbono fixo e rendimento gravimétricos, para essa comparação, as médias e desvios padrões resultantes das análises dos tratamentos, foram plotados em um gráfico de comparação (Fig. 20).

Figura 19: Gráfico teor de carbono rixo e rendimento gravimétrico em função da temperatura.



Como mostra o gráfico da Figura 20, a intersecção se dá próximo ao ponto do tratamento T2, pode se entender que o tratamento ideal teria temperatura em torno de 250°C. Um gráfico semelhante foi apresentado no trabalho de (RÓZ et al., 2015) mostrando este comportamento, onde o aumento da temperatura de pirólise diminui o rendimento gravimétrico ao mesmo tempo que aumentou o teor de carbono fixo.

6. CONCLUSÃO

Foi possível produzir biochar a partir do resíduo da palha de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*), por meio de pirólise utilizando quatro temperaturas de 200, 250, 300 e 450ºC.

O melhor resultado de produção do biochar, realizado neste trabalho, foi o do tratamento T2 de temperatura igual a 250ºC., o qual mostrou o melhor equilíbrio entre rendimento gravimétrico e teor de carbono fixo.

7. REFERÊNCIAS

AQUINO, G. S.; DE CONTI MEDINA, C.; DA COSTA, D. C.; SHAHAB, M.; SANTIAGO, A. D. Sugarcane straw management and its impact on production and development of ratoons. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 58–64, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.018>.

BROWNSORT, P. A. **Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits**.2009,p 83.Dissertation (Master of Science) - University of Edinburgh, Endinburgh, 2009.

BUSS, W.; GRAHAM, M. C.; SHEPHERD, J. G.; MAŠEK, O. Suitability of marginal biomass-derived biochars for soil amendment. **Science of the Total Environment**, v. 547, p. 314–322, 2016.

CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 90, n. 1, p. 18–26, 2011

CHAN, K. Y.; VAN ZWIETEN, L.; MESZAROS, I.; DOWNIE, A.; JOSEPH, S. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, 2007.

CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. Universidade de São Paulo, 2015.

CTC - Centro de Tecnologia Canavieira. Disponível em: <http://new.ctc.com.br>. Acesso em: 10 jul. 2016.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy conversion and management**, v. 42, n. 11, p. 1357–1378, 2001.

DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; HUANG, X.; LI, Z.; TAN, X.; ZENG, G.; ZHOU, L. Potential Benefits of Biochar in Agricultural Soils: A Review. **Pedosphere**, v. 27, n. 4, p. 645–

661, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60375-8>.

FORTES, C. **Produtividade de cana-de-açúcar em função da adubação nitrogenada e da decomposição da palhada em ciclos consecutivos**. 2010. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

JOHANNES, S. L.; JOSEPH. **Biochar for Environmental Management Science and Technology**. 2º ed., New York: Routledge, 2011,907.

KEMAUSUOR, F.; KAMP, A.; THOMSEN, S. T.; BENSAH, E. C.; ØSTERGÅRD, H. Assessment of biomass residue availability and bioenergy yields in Ghana. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 86, p. 28–37, 2014.

KERN, D. C.; KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; DENEVAN, W. M.; COSTA, M. L. Da; FRAZÃO, F. J. L. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas**, n. 2003, p. 72–81, 2009. Disponível em: <http://www.biochar.org/joomla/index.php?option=com_content&task=blogcategory&id=5&Itemid=8>.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems–a review. **Mitigation and adaptation strategies for global change**, v. 11, n. 2, p. 395–419, 2006.

LUIS, D.; JACOME, F. **Caracterização Físico-química das Cinzas de Palha de Cana-de-Açúcar Através de Análises Térmicas Simultâneas (STA)**. 2014. Universidade Estadual de Campinas, 2014.

LIU, Z.; DEMISIE, W.; ZHANG, M. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications. **Environmental Pollution**, v. 179, p. 146–152, 2013.

MACHADO, P. L. O. de A. Soil carbon and the mitigation of global climate change. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 329–334, mar. 2005.

MANHÃES, C. M. C.; GARCIA, R. F.; FRANCELINO, F. M. A.; FRANCELINO, H. de O.; COELHO, F. C. Factors that affect sprouting and tillering of sugar cane. **Revista Vértices**, v. 17, n. 1, p. 163–181, 2015.

MARIA, G.; LOMBARDI, R.; GIROTO, V. S.; MARIA, N.; LOMBARDI, R.; PERES, M.; DELMAR, S.; ELISA, C.; SIMÕES, R. Bioenergia Versus a Sua Contribuição Nutricional Quando Mantida No Solo. p. 3–8, 2012.

MAŠEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, v. 103, p. 151–155, 2013.

MESA-PÉREZ, J. M.; ROCHA, J. D.; BARBOSA-CORTEZ, L. A.; PENEDO-MEDINA, M.; LUENGO, C. A.; CASCAROSA, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1–2, p. 167–175, 2013.

NAKASHIMA, G. T. **USE of sugarcane trash for solid biofuel production: physicochemical characterization and influence of storage time**.2016,p 59. Universidade Federal de São Carlos,Sorocaba,2016.

NÓBREGA, Í. P. C. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo:** Sequestro de carbono no solo. 2011, p 38. Universidade Técnica de Lisboa, 2011.

OLIVEIRA, M. O futuro na segunda geração de etanol. **Revista Pesquisa Fapesp**, v. 200, p. 86–89, 2012.

ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed. **Renewable Energy**, v. 28, n. 15, p. 2417–2433, dez. 2003.

HASSUANI, S. J.; LEAL, M. R. L. V. ; MACEDO, I. C.. **Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash**. 1. ed. Piracicaba: PNUD - CTC, 2005.

PURAKAYASTHA, T. J.; DAS, K. C.; GASKIN, J.; HARRIS, K.; SMITH, J. L.; KUMARI, S. Effect of pyrolysis temperatures on stability and priming effects of C3 and C4 biochars applied to two different soils. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 107–115, 2016.

ROSSETTO, R. **ÁRVORE DO CONHECIMENTO Cana-de-Açucar . Queima**.

RÓZ, A. L. da; RICARDO, J. F. C.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R. O.; YAMAJI, F. M. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 810–814, 2015.

SHENG, Y.; ZHAN, Y.; ZHU, L. Reduced carbon sequestration potential of biochar in acidic soil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 129–137, 2016.

SILVIA, A.P., MERERT, D., FINAMORE, W. L. Aproveitamente da palha de cana-de-açúcar pós-colheita mecanizada. **A Revista Eletrônica da Faculdade de Ciências Exatas e da Terra**, v. 5, n. 8, p. 65–74, 2016.

THAKKAR, J.; KUMAR, A.; GHATORA, S.; CANTER, C. Energy balance and greenhouse gas emissions from the production and sequestration of charcoal from agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 94, p. 558–567, 2016.

THANGARAJAN, R.; BOLAN, N. S.; TIAN, G.; NAIDU, R.; KUNHIKRISHNAN, A. Role of Organic Amendment Application on Greenhouse Gas Emission from Soil. **The Science of the Total Environment**, v. 465, p. 72–96, nov. 2013.

VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, a C.; VAN DER VELDE, M.; DIAFAS, I. **Biochar application to soils: a critical review of effects on soil properties, processes and functions**.Luxenbourg, Union, Publications Office of the

European,2010,p 149.

WU, M.; HAN, X.; ZHONG, T.; YUAN, M.; WU, W. Soil organic carbon content affects the stability of biochar in paddy soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 223, p. 59–66, 2016.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651–671, mar. 2004.

Anexo 1

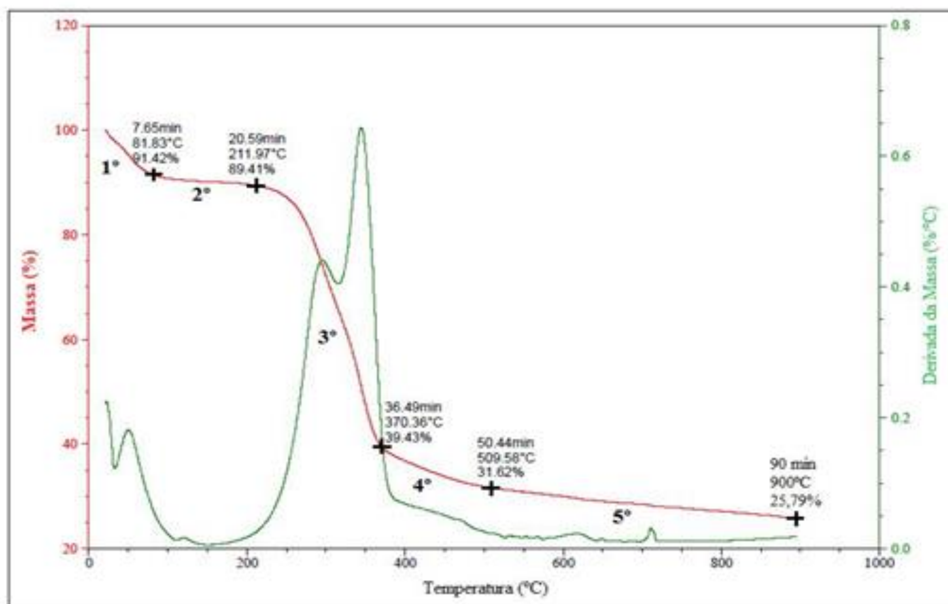
Análises da palha de cana-de-açúcar, procedentes da colheita mecanizada e manual.

Componentes	Colheita mecanizada Palha Integral (RS)	Colheita manual Folhas Secas (DL)	Folhas Verdes (GL)	Pontas (TS)
	Análise Imediata	(% base seca)		
Umidade	8,8	9,6	9,6	9,4
Voláteis	74,2	78,3	76,6	80,4
Carbono Fixo	12,8	16,0	18,7	14,3
Cinzas	13,0	5,7	4,7	5,3
PCS (MJKg-1)	17,1	18,4	18,4	18,6

Fonte: Adaptado (LUIS; JACOME, 2014)

Anexo 2

Gráfico das Curvas de TGA (vermelha) e DTG (verde) da palha de cana-de-açúcar, com as regiões de perda de massas registradas.



Fonte: (GEORGES, 2011)